

PAT-NO: JP409050977A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09050977 A

TITLE: DEVICE AND METHOD FOR CLEANING  
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

PUBN-DATE: February 18, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
NEZU, SHIGECHIKA  
MIURA, SHOICHI  
HARADA, YASUYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD	N/A
KK PURETETSUKU	N/A

APPL-NO: JP07295256

APPL-DATE: November 14, 1995

INT-CL (IPC): H01L021/304, B01D061/46 , B01J019/10 ,  
C30B029/06 , H01L021/308

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To clean a semiconductor substrate by  
only using  
electrolytic pure water by fixing anode electrode plates to the  
surfaces of  
partition walls composed of H<SP>+</SP>-ion exchange membranes

which are faced to an object to be cleaned on both sides of the object in an anode chamber and fixing cathode electrode plates to the surfaces of the partition walls at the positions facing the anode electrode plates in cathode chambers.

SOLUTION: The inside of a cleaning tank 2 is divided into an anode chamber 3 at the center and cathode chambers 4 on both sides with partition walls 5 composed of two sets of  $H^+$ -ion exchange membranes having hollow sections for flow passages 6. Paired anode electrode plates are respectively fixed to the walls 5 at the positions at which the plates 7 can face each other on both sides of a substrate W which is an object to be cleaned and paired cathode plates 8 are respectively fixed to the walls 8 at the positions at which the cathode plates 8 can face the anode plates 7. When pure water is supplied to the chambers 3 and 4 and flow passages 6 in the walls 5 and the plates 7 and 8 are connected to a DC power source, an  $H^+$ -rich solution is generated through an electrode reaction of  $2H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O$  and the acid cleaning of the substrate W takes place.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50977

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/304	3 4 1		H 01 L 21/304	3 4 1 L 3 4 1 T
B 01 D 61/46	5 1 0		B 01 D 61/46	5 1 0
B 01 J 19/10			B 01 J 19/10	
C 30 B 29/06		7202-4G	C 30 B 29/06	B
			審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 14 頁)	最終頁に続く

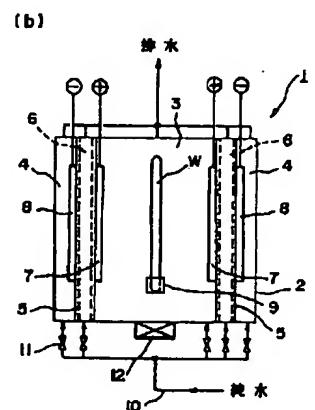
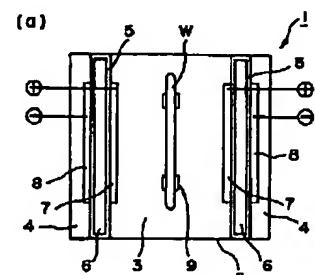
(21) 出願番号	特願平7-295256	(71) 出願人	000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月14日	(71) 出願人	590002172 株式会社ブレテック 東京都府中市府中町2-1-14
(31) 優先権主張番号	特願平7-133570	(72) 発明者	林津 茂義 マレーシア国、セランゴール州、ウル・クラン・フリー・トレイド・ゾーン、ロロング・エンガング 35、ロットナンバー2 エス・イー・エイチ・マレーシア・センデイリアン・ペルハット内
(32) 優先日	平7(1995)5月31日	(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板の洗浄装置および洗浄方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 本発明は、半導体基板の洗浄において、従来の酸薬液あるいはアルカリ薬液を使用しないので、産業廃水処理が簡略化され、しかも洗浄工程を大幅に短縮できる半導体基板の洗浄装置とその方法の提供を課題とする。

【解決手段】 方形の洗浄槽2の中心部に、被洗浄物としての半導体基板Wをほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄装置1であり、洗浄槽2は、被洗浄物が配置されるアノード室3と、その両側に設けられる2組のカソード室4, 4とで構成され、アノード室3とカソード室4, 4は、中空の流路が形成された2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜でなる隔壁5によって区画され、また、アノード室3の隔壁5の表面には、アノード電極板7が固着され、さらに前記カソード室4, 4の隔壁5の表面には、隔壁5を介してアノード電極板7と対向する位置に、アノード電極板7とほぼ同一面積のカソード電極板8が固着された構成である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄装置であって、前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、その両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべく、中空の流路が形成された2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード電極板を固着させるとともに、前記カソード室における該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極板と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面積のカソード電極板を固着させてなることを特徴とする半導体基板の洗浄装置。

【請求項2】 超音波発振器を前記アノード室の底部に配設することを特徴とする請求項1に記載の半導体基板の洗浄装置。

【請求項3】 方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄装置であって、前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、その両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべく、2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード電極板を固着させるとともに、前記カソード室における該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極板と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面積のカソード電極板を固着させてなることを特徴とする半導体基板の洗浄装置。

【請求項4】 超音波発振器を前記アノード室の底部に配設することを特徴とする請求項3に記載の半導体基板の洗浄装置。

【請求項5】 前記アノード電極板およびカソード電極板が多孔板からなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の半導体基板の洗浄装置、

【請求項6】 方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄方法であって、前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、その両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべく、中空の流路が形成された2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード電極板を固着させるとともに、前記カソード室における該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極板と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面積のカソード電極板を固着させた半導体基板の洗浄装置において、前記洗浄槽のアノード室と、2組のカソード室と、2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁の中空の流路それぞれの底部より純水を供給し、前記被洗浄物を純水中に浸漬さ

せた状態で、それぞれの純水を洗浄槽の上部より排出させながら、前記アノード電極板とカソード電極板の正負両極間に直流電圧を印加することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項7】 前記アノード電極板とカソード電極板の正負両極間に直流電圧を印加しつつ、同時に被洗浄物に対して、アノード室の底部に配設された超音波発振器より発振される超音波を作用させることを特徴とする請求項6に記載の半導体基板の洗浄方法。

10 【請求項8】 方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄方法であつて、前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、その両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべく2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード電極板を固着させるとともに、前記カソード室における該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極板と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面積のカソード電極板を固着させた半導体基板の洗浄装置において、前記洗浄槽のアノード室と、2組のカソード室それぞれの底部より純水を供給し、前記被洗浄物を純水中に浸漬させた状態で、それぞれの純水を洗浄槽の上部より排出させながら、前記アノード電極板とカソード電極板の正負両極間に直流電圧を印加することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項9】 前記アノード電極板とカソード電極板の正負両極間に直流電圧を印加しつつ、同時に被洗浄物に対して、アノード室の底部に配設された超音波発振器より発振される超音波を作用させることを特徴とする請求項8に記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項10】 請求項6に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項11】 請求項7に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項12】 請求項6に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替え、かつ超音波を同時に作用させる工程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項13】 請求項7に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替えると同時に、超音波の作用を停止する工

程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項14】 請求項8に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項15】 請求項9に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項16】 請求項8に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替え、かつ超音波を同時に作用させる工程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項17】 請求項9に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替えると同時に、超音波の作用を停止する工程を付加したことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項18】 単一の洗浄装置を使用し、電極板に印加される正または負の直流電圧の極方向を切り替える半導体基板の洗浄方法において、その切り替えを、それぞれの電極板に対する正負の極方向を逆とする2組の装置に分離した洗浄装置を使用して行うことを特徴とする請求項10～17のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項19】 洗浄の際に被洗浄物に作用させる超音波は、500kHz以上で3MHz以下の範囲であることを特徴とする請求項7、9、11、12、13、15、16、17、18のいずれかに記載の半導体基板の洗浄方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種の半導体基板（以下、基板と略す）を洗浄するための装置とその方法に係り、特にシリコン単結晶からなるウエーハの製造や、これを使用して半導体デバイスを製作する過程の洗浄工程において、優れた効能を発揮する洗浄装置と洗浄方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの集積度は、年次を追うごとに高密度化する一方であり、それに伴ない、半導体デバイスを製造する環境を高度のクリーン状態で管理することや、その素材となるウエーハを清浄にすることが、益々重要になっている。ウエーハ洗浄の主たる目的は、その表面に付着しているパーティクルや金属不純物、有機物、表面被膜（自然酸化膜、表面吸着物質）などの汚染物質を除去すると共に、その平滑化をより完全

なるものにすることによって半導体デバイス製造時のトラブルを無くし、その製造歩留まりを高めると共に、デバイスとしての信頼性を向上させるためである。

【0003】従来、ウエーハの洗浄方法として最も良く知られている方法に、米国RCA社のKern氏等が1960年代に開発したRCA洗浄法がある。この方式による洗浄の代表的なシーケンスは、第1段で、アンモニア／過酸化水素／水(NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)をベースとするSC-1 (RCA Standard Clean-1) 洗浄液によってパーティクルや有機物を除去し、第2段では、塩化水素／過酸化水素／水(HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O)をベースとするSC-2 洗浄液により、金属汚染物を除去する組み合わせを基本とし、これに表面被膜を除去するための弗化水素／水(HF/H<sub>2</sub>O)によるDHF (Dilute HF) 洗浄が組み合わされることもある。

10 【0004】  
【発明が解決しようとする課題】ところで、このRCA洗浄法におけるSC-1洗浄液は、同洗浄液中のアンモニアのエッチング作用を利用して、ウエーハ表面のパーティクルや有機物を除去しようとするものである。

20 【0005】しかしながら、CZ法により引き上げられるシリコン単結晶のインゴット中には、その成長中に導入されるアズグロウン(As-grown)欠陥と呼ばれる結晶欠陥が存在し、ウエーハ表面部に存在するこの欠陥のエッチング速度は、無欠陥部分と比較し相対的に速いため、欠陥部分のエッチングが選択的に進行し、ウエーハ表面に微細な窪み(ピット)を発生する。

30 【0006】このピットは、ウエーハ表面に存在するパーティクルを、レーザー光照射による散乱光(輝点)を測定するパーティクルカウンターで計測しようとするとき、ピットによる散乱光も同時に検出してしまい、眞のパーティクル数を測定することはできないという弊害を生じる。したがって、このようなピットをCOP(Cryst al Originated Particle)と称している。

【0007】このCOPは、半導体デバイスのゲート酸化膜の電気的耐圧特性を劣化させるとも云われ、半導体デバイスがより高密度化しようとする趨勢にあって、これまで問題にされなかったCOP対策も重要な解決すべき課題となっている。

40 【0008】また、SC-1洗浄液は、Cuのようにアンモニアと錯体を形成しやすい金属に対しては除去効果が高いが、概して酸を利用する洗浄液に比べ、金属不純物に対する洗浄力は劣っている。

【0009】他方、SC-2洗浄液は、パーティクルや有機物に対する洗浄力は弱いが、金属不純物に対する洗浄効果は優れている。しかし、薬液中に存在する過酸化水素のために、ウエーハ表面にシリコンの酸化膜が形成され、そのため金属不純物の濃度が高い場合には、その効果が弱まると云われている。

50 【0010】ところで、前記したような薬液を使用する

洗浄法は、半導体デバイスを製作する過程の洗浄工程において、配線として使用される露出状態のアルミニウムのような金属を溶解したり、あるいは層間膜に埋め込まれていても僅かな隙間やピンホールを通じて腐食させるおそれがあるって採用する上での制約がある。

【0011】このようにRCA法を代表とする従来の洗浄法は、先ずその一工程中で使用するアンモニアや酸等の薬液に起因する問題点が存在するほか、それぞれで洗浄目的や効果の異なる3～4種類の洗浄液を組み合わせて使用するため、必然的に洗浄のための工程が長くなり、多数段の装置と薬液を使用しなければならないという問題があった。

【0012】この薬液洗浄に伴なう多数段の工程は、結果的に設備費や労務費、薬液や純水のような材料費の増加をもたらし、しかも排出される廃水処理のような公害対策費も相当な額になってしまう。このような諸問題を解決するために、薬液の使用を極力抑えるか、可能であるなら薬液を使用しない洗浄方法が注目されている。

【0013】すなわち特開平6-260480号公報においては、多孔質膜により隔離した電気分解用水槽の両隔離室にそれぞれ陰極棒と陽極棒を配設し、その両隔離室に少量の電気分解効率を高める物質を添加した純水を流入させながら陰極側にOH<sup>-</sup>イオン水、陽極側にH<sup>+</sup>イオン水を生成せしめ、この両イオン水を別室として設けられた2つの処理水槽に導入し、被処理物を洗浄しようとするものである。

【0014】この場合、OH<sup>-</sup>イオン水側の処理は従来のSC-1相当の洗浄とみられるが、同公報によるとOH<sup>-</sup>イオンは、専らH<sup>+</sup>イオン処理して表面が活性状態にあるアルミニウムの表面を安定化させたり、研磨または平滑化プロセス後に残留するコロイド状のシリカを除去することが述べられているが、従来のSC-1洗浄の主目的とされる一般的なパーティクルの除去や、同法の欠陥とされるCOP対策としてのより積極的な効果は述べられていない。一方、H<sup>+</sup>イオン水側の処理は、専らシリコンウェーハ上の金属汚染物の除去を目的としているので、前述のSC-2洗浄に相当する。

【0015】しかしながら、同公報によれば、ここで印加される電圧は  $10^3 \sim 10^4$  V/cm という高い直流電圧が必要であって、非常な危険を伴なうこと、また2つの隔壁室中で生成した  $\text{OH}^-$  イオン水や  $\text{H}^+$  イオン水は不安定なイオンで、時間の経過とともに中性溶液に戻るため、別室として設けられた2つの処理水槽に到達する過程で各イオン水の濃度が低下し、その効力が弱まるか、またはその濃度の制御が困難であるという課題が残されている。

(0016)

【課題を解決するための手段および作用】本発明はこのような諸問題を解決し、より普遍的な意味での半導体基板を洗浄する装置とその方法を開発することを目的とし、

てなされたもので、請求項1に係る半導体基板の洗浄装置は、方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄装置であって、前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、その両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべく、中空の流路が形成された2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード電極板を固着させるとともに、前記カソード室における該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面積のカソード電極板を固着させた構造を有する装置である。

【0017】一方、請求項2に係る半導体基板の洗浄装置は、前記請求項1に記載の装置に対して、更に前記アノード室の底部に超音波発振器が配設された装置である。

【0018】請求項3に係る半導体基板の洗浄装置は、  
方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板  
をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄装置であって、  
20 前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、そ  
の両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべ  
く、2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画  
し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する  
両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード  
電極板を固着させるとともに、前記カソード室における  
該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極  
板と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面  
積のカソード電極板を固着させた構造を有する装置であ  
り、  
30 請求項4に係る半導体基板の洗浄装置は、前記請求  
項3に記載の装置に対して、更に前記アノード室の底部  
に超音波発振器が配設された装置である。

【0019】また、請求項5に係る半導体基板の洗浄装置は、前記請求項1～4に記載のそれぞれの装置に関し、前記アノード電極板およびカソード電極板が多孔板で構成された装置である。

【0020】次に請求項6に係る半導体基板の洗浄方法は、方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄方法であって、前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、その両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべく、中空の流路が形成された2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード電極板を固着させるとともに、前記カソード室における該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極板と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面積のカソード電極板を固着させた半導体基板の洗浄装置において、前記洗浄槽のアノード室と、2組のカソード室と、2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁と、該隔壁の表面にアノード電極板を固着させた半導体基板を保持する構造とする。

交換膜にてなる隔壁の中空の流路それぞれの底部より純水を供給し、前記被洗浄物を純水中に浸漬させた状態で、それぞれの純水を洗浄槽の上部より排出させながら、前記アノード電極板とカソード電極板の正負両極間に直流電圧を印加する方法であり、請求項7に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項6に記載の方法において、更に当該被洗浄物に対し、アノード室の底部に配設された超音波発振器より発振される超音波を同時に作用させる方法である。

【0021】また、請求項8に係る半導体基板の洗浄方法は、方形の洗浄槽の中心部に、被洗浄物としての半導体基板をほぼ垂直方向に保持して洗浄する洗浄方法であって、前記洗浄槽を、被洗浄物が配置されるアノード室と、その両側に設けられる2組のカソード室とで構成されるべく2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜にてなる隔壁によって区画し、前記アノード室における、前記被洗浄物と対面する両側のH<sup>+</sup>イオン交換膜よりなる隔壁の表面にアノード電極板を固着させるとともに、前記カソード室における該隔壁の表面で、かつ該隔壁を介して前記アノード電極板と対向する位置には、該アノード電極板とほぼ同一面積のカソード電極板を固着させた半導体基板の洗浄装置において、前記洗浄槽のアノード室と、2組のカソード室それぞれの底部より純水を供給し、前記被洗浄物を純水中に浸漬させた状態で、それぞれの純水を洗浄槽の上部より排出させながら、前記アノード電極板とカソード電極板の正負両極間に直流電圧を印加する方法であり、請求項9に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項8に記載の方法において、更に当該被洗浄物に対し、アノード室の底部に配設された超音波発振器より発振される超音波を同時に作用させる方法である。

【0022】請求項10に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項6に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加した方法である。

【0023】請求項11に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項7に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加した方法である。

【0024】請求項12に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項6に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替え、かつ超音波を同時に作用させる工程を付加した方法である。

【0025】請求項13に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項7に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切

り替えると同時に、超音波の作用を停止する工程を付加した方法である。

【0026】請求項14に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項8に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加した方法である。

【0027】請求項15に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項9に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替える工程を付加した方法である。

【0028】請求項16に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項8に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替え、かつ超音波を同時に作用させる工程を付加した方法である。

【0029】請求項17に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項9に記載の半導体基板の洗浄方法において、その洗浄工程の前または後に、アノード電極板をカソード電極板に、カソード電極板をアノード電極板に切り替えると同時に、超音波の作用を停止する工程を付加した方法である。

【0030】請求項18に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項10～17のいずれかに記載された、単一の洗浄装置を使用し、電極板に印加される正または負の直流電圧の極方向を切り替える半導体基板の洗浄方法において、その切り替えを、それぞれの電極板に対する正負の極方向を逆とする2組の装置に分離した洗浄装置を使用して洗浄を行うことを特徴とする。

【0031】また請求項19に係る半導体基板の洗浄方法は、前記請求項7、9、11、12、13、15、16、17、18のいずれかに記載の方法において、洗浄の際に、被洗浄物に作用させる超音波が、500kHz以上で3MHz以下の範囲とする方法である。

【0032】なお、本発明の請求項12および16に係る半導体基板の洗浄方法では、使用する装置のアノード室の底部に超音波発振器が配設されたものを用いて行なうことは言うまでもない。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。図1は本発明による基板の洗浄装置1の基本的構造をなすもので、(a)は同装置を上部から見た平面図、(b)はその側面図である。

【0034】それぞれの面が方形をなす直方体構造で、電離状態の純水に対して不純物の溶出のない材料、または同材料によりステンレスのような耐蝕性材料の内面をライニングした洗浄槽2の長手方向について、中空の流路6を有する2組のH<sup>+</sup>イオン交換膜からなる隔壁5に

より、洗浄槽2の内部を、その中央部のアノード室3と、その両側に設けられるカソード室4とに区画する。なお隔壁5の表面で、アノード室3側のほぼ中心位置をなし、被洗浄物である基板Wを挟んで対向する位置には一対のアノード電極板7が、同じくカソード室4側で、この隔壁5を介してアノード電極板7と対向する位置には一対のカソード電極板8が固着されている。

【0035】この電極板は、白金-白金酸化物、または表面処理として白金メッキを施されたチタニウム、タンタルのような材料からなるものが使用され、その形状や面積に特別の条件は無いが、標準的には被洗浄物たる基板Wに近い形状と面積のものが採用される。洗浄槽2の中心部（アノード室3の中心部）には、被洗浄物としての基板Wが、ほぼ垂直方向で基板周縁を点接触に近い状態で支持することが可能なカセットレスタイプの把持具9によって支持されている。図1では、単枚の基板Wが、アノード電極板7と平行をなす位置関係で把持されているが、この場合には位置関係が垂直や斜めのいずれであっても特に制限はない。

【0036】しかし本装置で、同時に多数枚の基板Wを洗浄する場合は、通常の洗浄治具（ウエーハカセット）の使用は適切でなく、複数の基板について、上述のようにその周縁を点接触に近い状態で同時に支持することができる把持具9を採用し、一定方向に配列された基板は、アノード電極板7に対して垂直の位置関係となるように配置することが望ましい。

【0037】この洗浄槽2の底部には、不図示の純水槽より純水を供給するための配管10があり、これより分歧され流量調節弁11により流量調節された純水は、アノード室3、カソード室4、隔壁5の中空の流路6のそれぞれに供給される。洗浄される基板が配置されるアノード室3の上部は開放状態とし、その底部より供給された洗浄用の純水は、その上部にある不図示の溢流堰を通じて排出される。またカソード室4と中空の流路6に導入された純水は、同じく不図示の純水排出用の配管を通じて純水タンクに回収されるか、アノード室3と共に用される溢流堰で回収し、不図示の純水再生装置を通じて再精製回収される。そうしてアノード室3の底部には超音波発振器12が併設されている。

【0038】次に、この洗浄装置1の使用方法について説明する。被洗浄物としての基板Wは、把持具9により支持され、アノード室3の所定の位置に配置される。この状態で洗浄槽2の底部にある、純水を供給するための配管10より分岐され、流量調節弁11により流量調節された配管から純水を、アノード室3、カソード室4、隔壁5の中空の流路6のそれぞれに供給し、各純水はその上部に設けられた排出用の配管を通じて排出され、廃棄されるか、一部を回収して再精製し、不図示の純水槽に戻される。この状態で、アノード電極板7とカソード電極板8とを、それぞれ正負の極とする直流電源に接続

すると、次の電極反応、 $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$  によって、アノード室内には $\text{H}^+$  リッチな液が生成し、これが基板Wに作用して、いわゆる酸洗浄 (SC-2洗浄に相当) が行なわれる。

【0039】ところで本発明においては、この状態で更にアノード室内の純水に超音波を作用させることによって、従来より知られている基板表面のパーティクルを機械的作用により除去することとは別の、新たな効果を付与することができる。すなわち、図2は純水に各種周波数の超音波を作用させた時の比抵抗の変化を示すデータである。これによると、①は超音波を作用させない場合で、純水の比抵抗値は一定であるが、②→⑤と超音波の周波数を上昇させるにつれて、比抵抗値は時間の経過と共に低下する傾向が、特に800kHz以上の場合について顕著に見られる。

【0040】このことは定性的に判断すると、純水が超音波の作用によってラジカル活性化するか、ある種のイオンの形成、あるいはその解離度が増大 ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ) していることを示すもので、そのことによ

2

又、此加熱法、電解作用による所定の電解電流を行なうことを容易にするという前記の電解作用によるイオン形成を助長する作用が考えられる。結果として、物理的な超音波洗浄によるパーティクル除去と酸洗浄としての効果が相乘的に高まることを示すものである。

【0041】またH<sup>+</sup>イオン交換膜からなる隔壁5は、その中空の流路6を流れる純水中に、同交換膜より離脱したH<sup>+</sup>イオンを移動流出させる機能を有すると共に、上記超音波印加の場合と同じように、洗浄槽2内において、その抵抗値を下げ、所定の電解電流を比較的低い印加電圧で得ることを可能にする。この方式の隔壁の代わりに通常のメッシュサイズのH<sup>+</sup>イオン交換樹脂を、隔壁5の外形と同一形状の樹脂製の網目袋に充填し、その両側にアノード電極板7とカソード電極板8をサンドイッチ状に圧接させたものを使用することもできる。この場合は、中空の流路6は省略され、電解槽としての抵抗値を更に低下させる効果がある。

34

【0042】また、図3に示すように、H<sup>+</sup>イオン交換膜からなる隔壁5の中空の流路6を廃止し、シート状のH<sup>+</sup>イオン交換膜からなる隔壁5とするものでも同様の

40

効果を上げることができる。さらに上記隔壁5を挟んで対向配置される前記アノード電極板7およびカソード電極板8に、多数の孔を形成して多孔板としたものを用いると純水の電解が容易となり、より洗浄効果を向上させることができる。この多孔板は、例えば、直徑2~3mm程度の孔を2~3mmピッチで配列させたものである。

【0043】なお、印加電圧と電流との関係は、洗浄槽の寸法からくる正負電極間の距離、電極面積、H<sup>+</sup>イオン隔膜としての特性値やその厚さ、処理水中のイオン濃度等により規定されるので、その数値範囲を特定するこ

11

とはできないが、逆に考えて、操業上で比較的安全な10~数10V、0.05~0.5A/cm<sup>2</sup>位の条件範囲に設計することが可能である。

【0044】以上で述べたように、本発明になる図1または図3のような洗浄装置を使用する洗浄方法によれば、洗浄用の純水に電解的作用と、場合によっては超音波を同時に作用させることによって、SC-2洗浄に相当する新しい酸洗浄方法を提供するが、この同一の装置を使用し、単にアノード電極板とカソード電極板それぞれに印加される直流電圧の正負の極を逆に切り替えることによってSC-1洗浄に相当のアルカリ洗浄が可能になる。このことについては、既に特願平7-106094として出願済みであるので、その詳しい説明は省略する。すなわち、本発明の次なる特徴は、单一の装置と純水を洗浄液としながら、同一装置内の電極の正負を切り替えるだけで、酸およびアルカリの両洗浄を順次または交互に行なうことが可能になることである。

【0045】図4は本発明における代表的な洗浄方法の工程を説明するもので、(a)は単一の洗浄装置1によって、酸洗浄、アルカリ洗浄、リンス洗浄を一貫して行なう場合を説明する図である。40は乾燥装置を示している。

【0046】具体的には、本発明の場合のように被洗浄物としての基板Wが配置されるアノード室3側を構成する2組のアノード電極板7と、カソード室4側に配設されている2組のカソード電極板8に対し、それぞれ正と負の直流電圧を印加する時、アノード室3中を流れる洗浄用純水はH<sup>+</sup>イオンに富む酸洗浄液（SC-2洗浄液に相当）として機能して基板Wを洗浄するが、所定時間の処理が終了した段階で、この2組のアノード電極板に印加する直流電圧を負としてカソード電極板に、同じくこの2組のカソード電極板に印加する直流電圧を正としてアノード電極板にそれぞれ切り替えることによって、アノード室3はカソード室に、カソード室4はアノード室にそれぞれ転換し、この転換で形成されたカソード室（転換前のアノード室3）内を流れる洗浄用純水はOH<sup>-</sup>イオンに富むアルカリ洗浄液（SC-1洗浄液に相当）として機能し基板Wを洗浄することになる。

【0047】本発明のこの部分については、説明の都合上、SC-2相当の洗浄が先行し、その後でSC-1相当の洗浄が行なわれる構成となっているが、これが逆になってしまっても良いし、数回の周期で繰り返されても良い。更にこれらの電極間に印加する直流電圧を0にする時、この洗浄装置は中性の純水によるリンス洗浄装置として機能するので、原理的には単一の装置によって、酸アルカリ洗浄後の純水リンス洗浄を行なうことが可能である。

【0048】ただし実際問題として、それぞれの電極板に対し直流電圧を印加する際の微妙な変化を嫌い、この酸洗浄やアルカリ洗浄を安定した条件に維持する方が、工程の能率上でより得策の場合には、単一の洗浄装置に

12

よる一貫洗浄に代って、酸洗浄、アルカリ洗浄、リンス洗浄等をそれぞれ専用の装置として独立させることが好ましい。

【0049】図4の(b)は、装置1によって本発明の酸洗浄を行ない、次いで電極板に対する正負の直流電圧の印加を装置1の時とは逆にした装置1'によりアルカリ洗浄を行なった後、別途にリンス洗浄装置30と、乾燥装置40を付加した工程を説明する図である。この工程における装置1の酸洗浄と、1'のアルカリ洗浄の順序を逆にしても良い。

【0050】なおこの発明部分の基本は、上述のような電極板に対する直流電圧印加の条件を主要な構成条件とするが、それぞれの酸洗浄、アルカリ洗浄に超音波を併用することも、電解液形成を促進し、同時にパーティクル除去の効果を上げ得る点においてこの発明の重要な要件である。

【0051】すなわち、図4(a)、(b)における洗浄装置1、1'やリンス洗浄装置30には超音波発振器12、12'、31等が付加されているが、この超音波を作用させることの採否は、これら各工程の洗浄目的や条件等に応じて選択されることもある。

【0052】洗浄装置1, 1' やリンス洗浄装置30等に併設されている超音波発振器により、洗浄液あるいは洗浄される基板に作用させる超音波の周波数は500 kHz以上で3 MHz以下の範囲とされるが、リンス洗浄の場合は数100 kHzの低レベルの超音波であっても構わない。

【0053】リンス洗浄装置30の構造について、特に要件は無いが、上記洗浄装置1または1'における正負の電極板7、8を含む隔壁5を除いた洗浄槽2のようなものが準用できる。また、乾燥装置40は通常のIPA乾燥器、赤外線乾燥器のようなものが採用される。

(0054)

### 【寒施例】

〔実施例1〕被洗浄物としての基板は、CZ法による導電型がP型のシリコン単結晶より製された直径が150mmの鏡面ウエーハを使用し、図1(a)、(b)の洗浄装置および図4(a)に示す工程によって試験を行った。同装置は直径が150mmの基板を10枚単位で同時処理できるもので、基板の配列が垂直方向で、6.5mmピッチとなるよう、基板底板で3点支持が可能な把持具を使用し、アノード室内の相対するアノード電極板の中間部で、同電極板に対してほぼ垂直方向となるように配置、アノード電極板間の距離は210mmとした。同じくその延長線でH<sup>+</sup>イオン交換膜からなる隔壁の中空の流路巾とカソード室の巾は、それぞれ20mmに設定した。

【0055】この状態でアノード室、カソード室、隔壁の中空の流路それぞれに、比抵抗が約2.5 MΩ・cmの純水をその下方の配管より流量調節しながら導入し、

13

実施例においてはアノード室内に所定の電圧と超音波を印加せしめながら試験した。ただし比較例1-1では、アノード室内の洗浄液のみをSC-2洗浄液として試験した。この各種条件による処理を終えた6組で10枚単位の基板は、500kHzの超音波のみを作用させながら5分間のリノス洗浄を行なった後にIPA乾燥装置40で乾燥させ、各10枚単位の基板の5枚について鏡面上のパーティクルを測定し、その平均値を求めた。パーティクルの測定は、パーティクルカウンター( LS-6030)により粒子径が0.18μm以上のものを計数してその平均値を採用した。その試験条件と試験結果は表1に示される。

【0056】

【表1】

10

20

30

40

50

14

試験番号	酸洗浄処理の条件 7-1室内の洗浄液 の洗浄液	印加電圧 (V)	超音波作用 の有無	パーティクルの 測定結果 (個/150mm <sup>2</sup> 基板)			表面不純物レベル (atm/cm <sup>3</sup> )			備考
				Al	Cu	Fe	SC-2 洗浄液 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	重量%		
1	SC-2	なし	なし	>10,000	2.9×E9	1.9×E9	1.9×E9	5重量%		
2	純水	なし	なし	>10,000	5.6×E11	4.5×E11	9.4×E11			
1	純水	30	なし	8,560	7.1×E9	3.5×E9	4.8×E9			
2	純水	60	なし	>10,000	N.D.	8.8×E8	5.8×E9			
3	純水	60	800kHz	5,950	N.D.	N.D.	N.D.			
1	純水	60	1.6MHz	4,370	N.D.	N.D.	N.D.			

【0057】結果として、電圧印加による純水洗浄と、更にこれに超音波を作用させることによって、パーティクルは減少しているが、満足すべき水準の3桁以下までには到達できなかった。

【0058】また、前記各種条件による酸洗浄を終え、リノス洗浄して乾燥された10枚単位の基板の残り5枚について、その表面不純物を分析し、その平均値を求めた。表面不純物の分析は、各基板の鏡面側を希硫酸で洗浄した液について、ICP質量分析法により行なった。

表1に、その代表的な不純物であるAl、Cu、Feについての分析結果が示されている。同表におけるN.

D. は、E8 ( $10^8$ ) 以下の、検出限界とされる表面不純物濃度に相当する。結果として、実施例1-(1~4)は、従来のSC-2で洗浄(比較例1-1)相当か、それ以上の効果が得られており、また純水のみ(比較例1-2)と比べ、著しい洗浄効果が認められる。

【0059】【実施例2】実施例1で使用の鏡面ウエーハを使用し、図3(a)、(b)に示す装置によって、以下に記す条件設定以外は実施例1の場合と同様の手順によって1次処理試験を行なった。すなわち、同装置における洗浄槽は石英製とし、アノード電極板とカソード電極板は共に、チタニウム薄板に直径2mmの穴を多数、3mm間隔のピッチで打ち抜いて白金でメッキしたものを使用した。隔壁となるH<sup>+</sup>イオン交換膜(デュポン社製: N-117/H<sup>+</sup>)に、前記のアノード電極板とカソード電極板をサンドイッチ状に挟んで密着させた2組の成形体によって、洗浄槽をアノード室とカソード室とに区画し、この際、アノード室におけるアノード電極板の間隔は240mmに設定した。

【0060】この洗浄装置について、アノード室とカソード室それぞれに純水を通しながらアノード電極板とカソード電極板との間に直流電圧を印加したところ、9.2Vで40A、10.8Vで50A、12.2Vで60A、13.9Vで80Aの電流が流れ、電気分解によるO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>ガスの発生が観察され、カソード室内のpHは6～4になると共に、酸化還元電位(Oxidation-Reduction Potential; O.R.P)は最高で1100mVまで上昇することが測定された。この洗浄装置について、アノード室とカソード室に約2.5MΩ·cmの純水を通しながら、アノード室における電解をしていない純水の場合と、印加電圧12Vで60Aの電流設定をした状態におけるH<sup>+</sup>イオン水の金属不純物レベルを調べたところ、図5に示すような結果が得られた。それによれば、電解水における金属不純物のレベルは全般的に低下する傾向にあることが解る。そこで、実施例1の場合と同じ鏡面ウエーハで、Cu、Fe、Ni、Zn、Alの各元素により汚染されたものについて、汚染の初期濃度を基準とし、各種の洗浄条件による洗浄効果の試験を行なった。

【0061】すなわち、カソード室には約2.5MΩ・cmの純水を通しながら、アノード室にウエーハを装填し、同室内の洗浄液について、次の各種条件による処理を行なった。

### 比較例2-1：弗酸（ $10^3$ ppm添加）水溶液のみによる

### 実施例2-1：印加電圧18V/60Aの電流設定時に おけるH<sup>+</sup>イオン水

## 実施例2-2：実施例2-1のH<sup>+</sup>イオン水→弗酸(10<sup>3</sup> ppm添加)水溶液洗浄

実施例2-3: 弗酸(10<sup>3</sup> ppm添加)水溶液洗浄→  
実施例2-1のH<sup>+</sup>イオン水  
実施例2-4: 実施例2-1のH<sup>+</sup>イオン水に800 kHzの超音波を作用させる

【0062】これらの処理を施されたウエーハについて、所定のリーン洗浄と乾燥を行なった後、ウエーハ表面を希硫酸で洗浄し、その洗浄液について ICP質量分析法により Cu, Fe, Ni, Zn, Al 等の金属不純物

物分析を行ない金属汚染物除去の効果を調べた。その結果は図6～10で示されるように、何れの場合も従来法（比較例2-1）の弗酸洗浄と同等であるか、それに近い水準にあって、ウエーハの初期（汚染）濃度に対して著しい洗浄の効果が認められた。

【0063】[実施例3] 前記の実施例1における6組の試験条件によって処理された10枚単位のウエーハのうち、パーティクル測定を行なった各組5枚単位のウエーハについて、アルカリ洗浄の効果を試験した。試験は同じく、図1(a)、(b)の洗浄装置により、実施例1の場合のアクリル板折板式による洗浄に付して

1の場合のノード電極板とカソード電極板について、  
30 印加させる直流電圧の正負を逆とする以外は、実施例1  
の場合と同一の条件で試験を行なった。その結果は表2  
に示される通りで、本発明の実施例3-(1~4)では、比較例3-1における従来のSC-1洗浄と同等  
か、それ以上のパーティクル除去効果が得られており、  
また純水のみの比較例3-2と比べると著しい洗浄効果  
が認められる。

【0064】

【表2】

17

188

試験番号	アルカリ洗浄処理の条件			パーティクルの測定結果 (個/150mm <sup>2</sup> 基板)	備考
	カソード室内の洗浄液	印加電圧(V)	超音波作用の有無		
比較例3	1 SC-1	なし	なし	3,860	SC-1 (NH <sub>4</sub> OH 5重量% 洗浄液 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5重量%)
	2 純水	なし	なし	>10,000	
実施例	1 純水	30	なし	2,300	
	2 純水	50	なし	1,950	
	3 純水	50	800kHz	572	
	4 純水	50	1.5MHz	259	

〔0065〕

【発明の効果】本発明によれば、従来の酸薬液あるいはアルカリ薬液による洗浄を、電解状態の純水のみで洗浄することができ、薬品等の使用が省略できると共に、強アルカリを使用することによるCOPのような結晶欠陥の発生も抑制が可能となる。このような純水洗浄は、純水をイオン交換装置等により再生することを容易にし、その循環利用を可能とする。また薬液等の使用による洗浄後の次工程で、従来、必要とされた純水による数段のリンス洗浄工程を省略することができ、しかも薬品の使用による産業廃水処理について、その一部を不要にするか、あるいはその規模を大幅に簡略化することができ、設備費や労務費等の大幅な節減を可能とする。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1および第3実施例になる基板の洗浄装置の要部を示す説明図で、(a)は平面図、(b)側面図である。

【図2】純水に超音波を作用させた時の比抵抗の変動を示す図である。

【図3】本発明の第2実施例になる基板の洗浄装置の要部を示す説明図で、(a)は平面図、(b)側面図である。

【図4】図4(a)は、本発明の基板の洗浄工程を説明する図で、図4(b)は図4(a)とは異なる洗浄工程を説明する図である。

\*を説明する図である。

【図5】本発明の洗浄装置による初期純水とH<sup>+</sup>イオン水の金属不純物濃度を示したグラフである。

【図6】各洗浄液による洗浄部の、ウエーハ表面におけるCu不純物濃度を示したグラフである

【図7】各洗浄液による洗浄部の、ウエーハ表面におけるFe不純物濃度を示したグラフである

【図8】各洗浄液による洗浄部の、ウエーハ表面におけるN<sub>i</sub>不純物濃度を示したグラフである

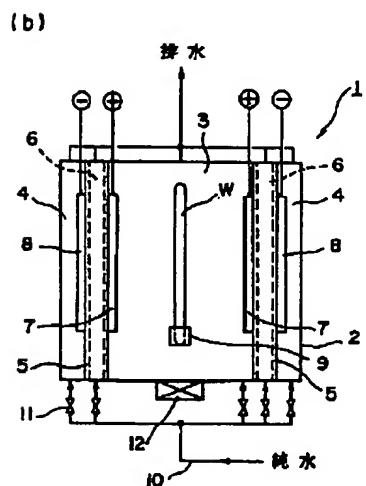
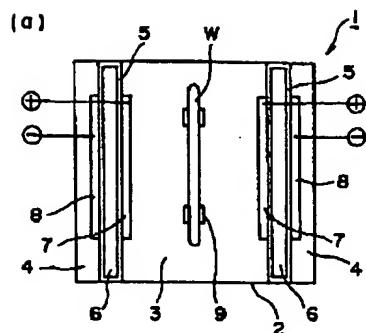
【図9】各洗浄液による洗浄部の、ウエーハ表面における不純物濃度を示したグラフである。

【図10】各洗浄液による洗浄部の、ウエーハ表面におけるA1不純物濃度を示したグラフである

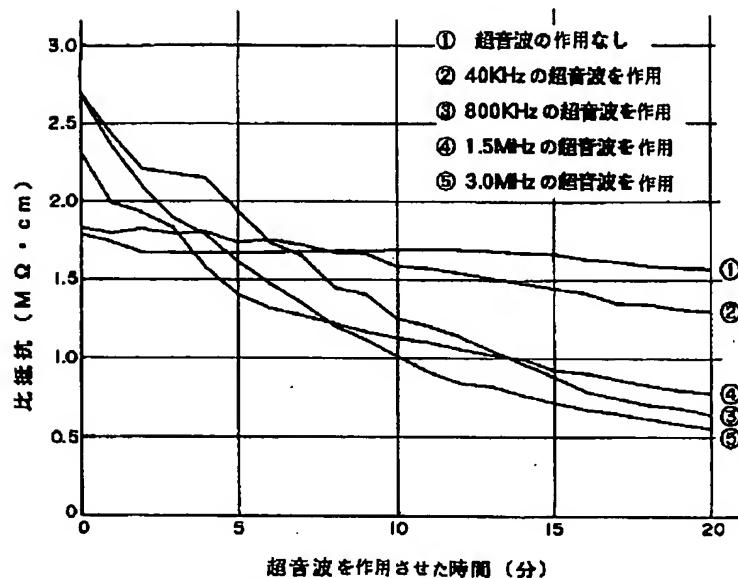
### 【符号の説明】

1, 1' 洗浄装置	9 把持具
2 洗浄槽	10 (純水供給用の) 配管
3 アノード室	11 流量調節弁
4 カソード室 振器	12, 12', 31 超音波発 振器
5, 5' 隔壁	30 リンス洗浄装置
6 中空の流路	40 乾燥装置
7 アノード電極板	W 基板
8 カソード電極板	

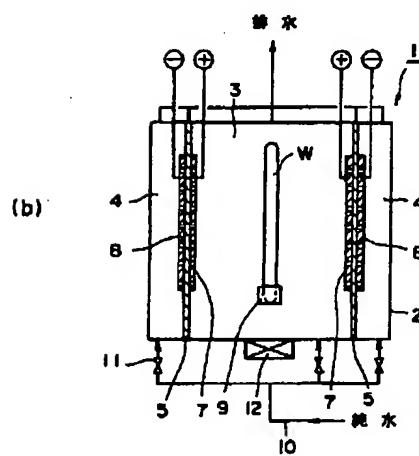
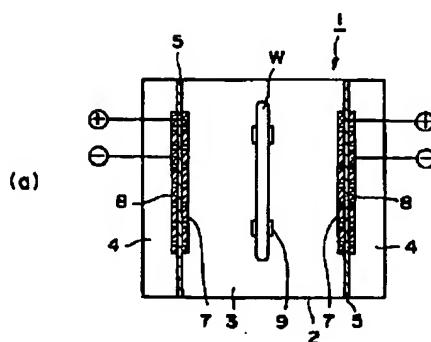
【図1】



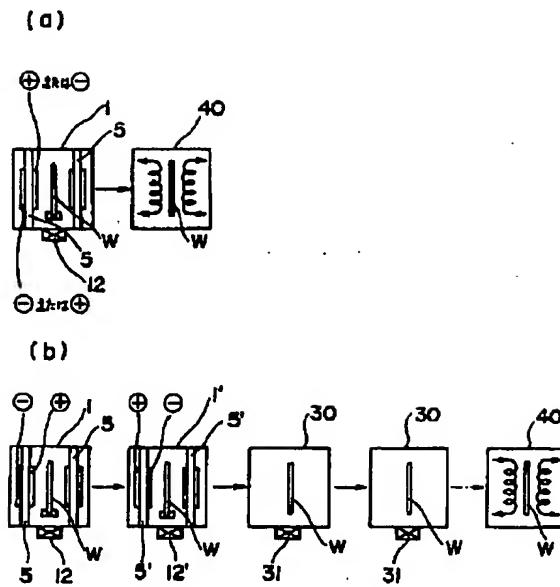
【図2】



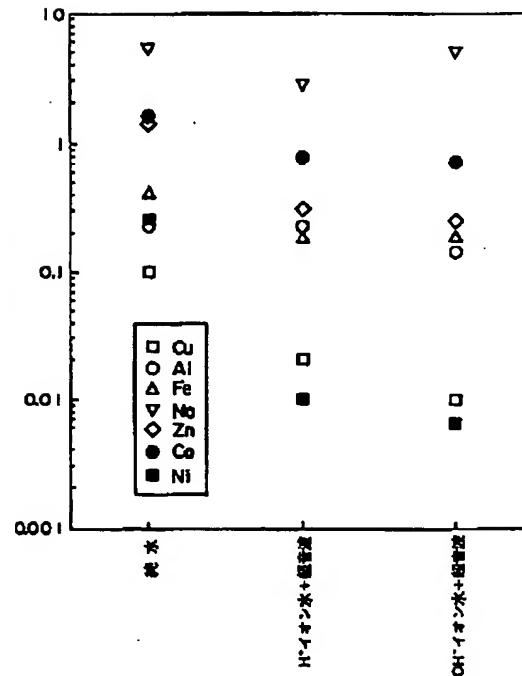
【図3】



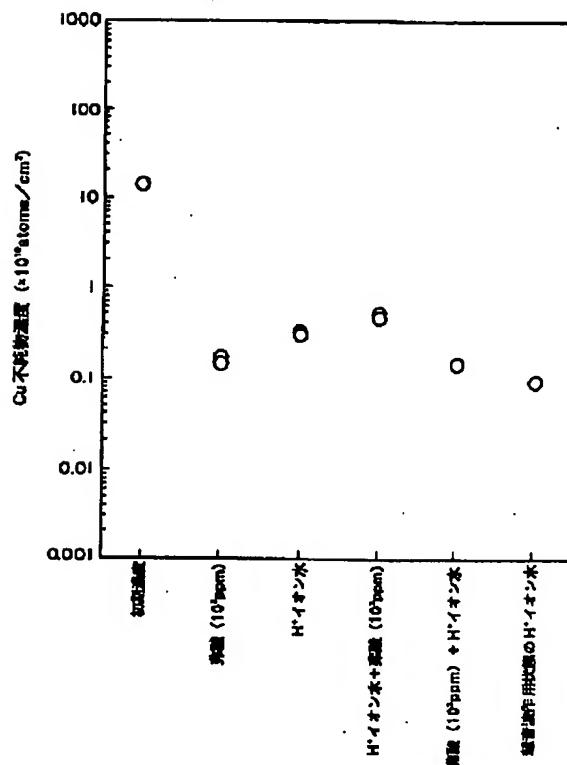
[図4]



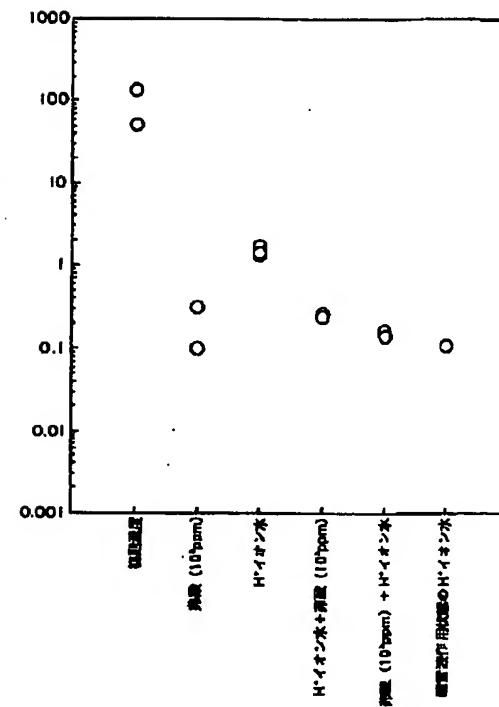
〔四〕



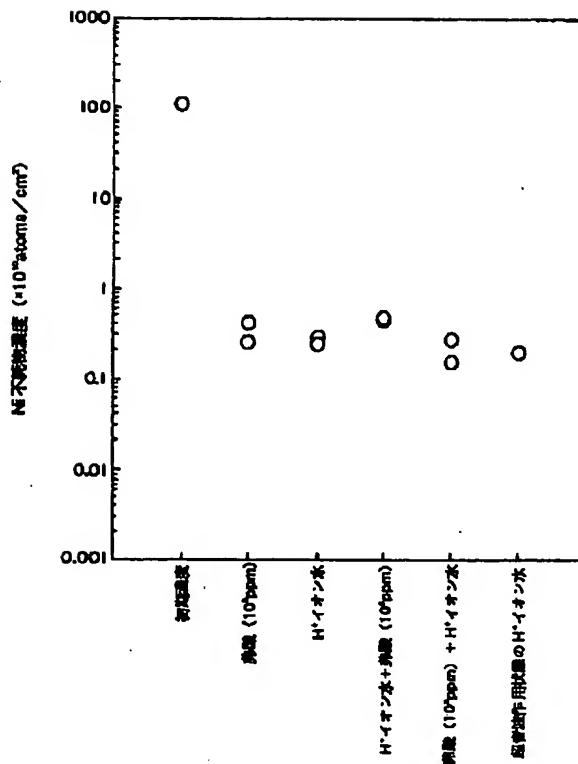
〔图6〕



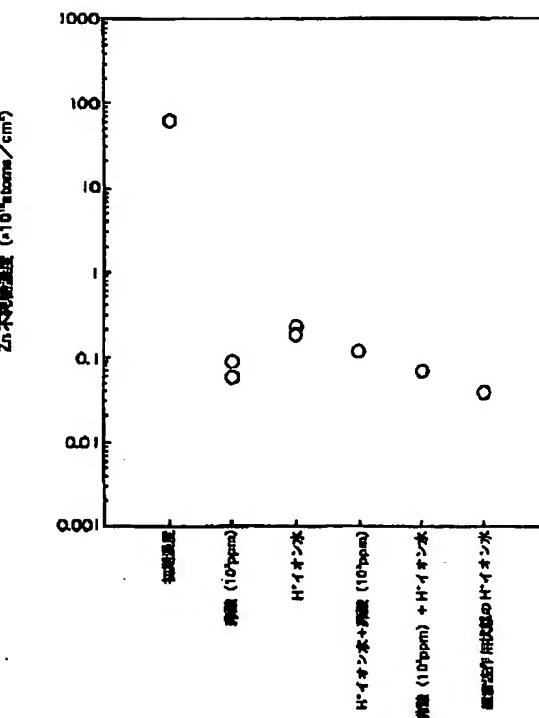
[図7]



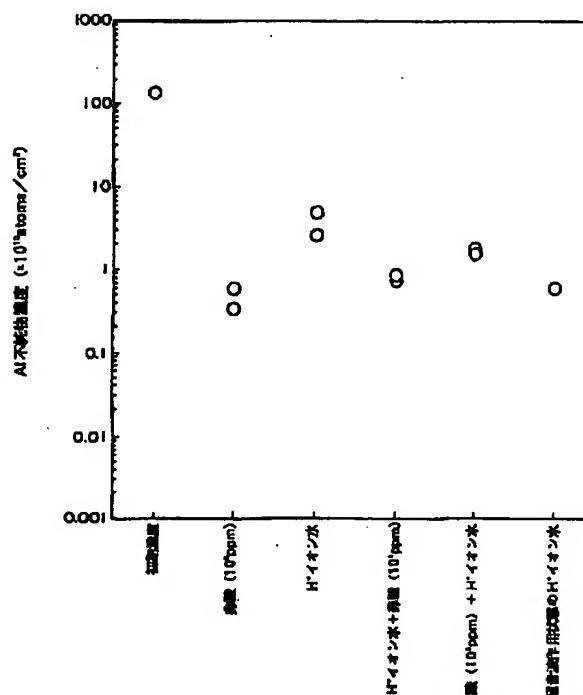
【図8】



【図9】



【図10】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
H 01 L 21/308 H 01 L 21/308 G

(72)発明者 三浦 昭一 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 信  
越半導体株式会社本社内 (72)発明者 原田 康之 東京都府中市府中町2-1-14 京王府中  
2丁目ビル 株式会社プレテック内